

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/68520 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 21/26, 21/40

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): KRUPP UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02365

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2001 (02.03.2001)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAURER, Rainer [DE/DE]; Martinstrasse 14, 58332 Schwelm (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: KRUPP UHDE GMBH; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

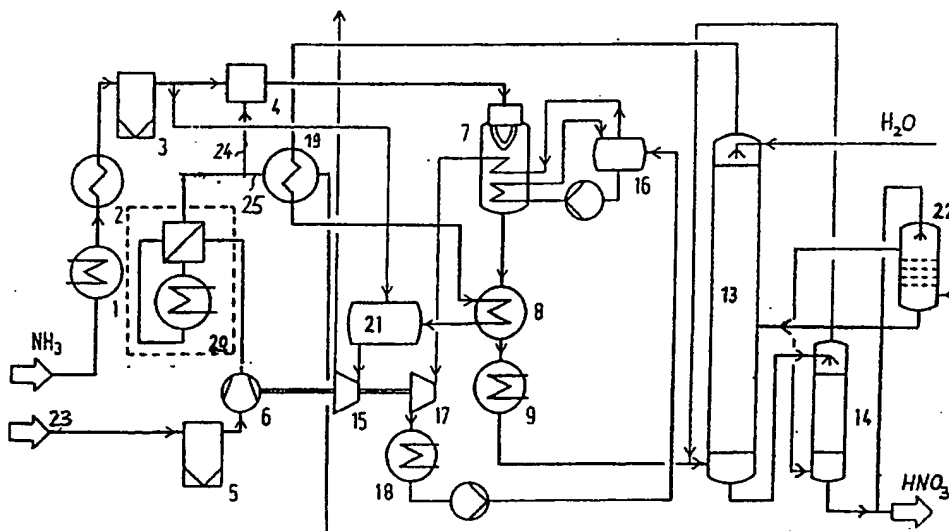
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,

(30) Angaben zur Priorität:
100 11 335.4 10. März 2000 (10.03.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NITRIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SALPETERSÄURE



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing nitric acid in the range of 68 to 76 % according to the single pressure or double pressure method. According to said method, the combustion of the ammoniac used is carried out by means of compressed process air. According to the inventive method, the process air is supplied from the outside for combustion and/or stripping. The water vapour content of said air is reduced.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure im Bereich von 68 bis 76 % nach dem Eindruck-Verfahren oder dem Zweidruck-Verfahren, in dem die Verbrennung des eingesetzten Ammoniaks mittels verdichteter Prozessluft geschieht. Hierbei wird Prozessluft, welche dem Verfahren von außen zur Verbrennung und/oder Stripping zugeführt wird, in ihrem Wasserdampfgehalt reduziert.

WO 01/68520 A1



LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

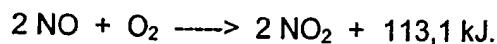
Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure

- 5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure. Insbesondere wird ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure nach dem Eindruck-Verfahren oder dem Zweidruck-Verfahren angegeben, in der die Verbrennung des eingesetzten Ammoniaks mittels verdichteter Prozessluft geschieht und das durch die
- 10 Verbrennung gebildete Nitrosegas mindestens teilweise von Wasser absorbiert wird, wodurch die Salpetersäure entsteht, und das nicht absorbierte Restgas zwecks Gewinnung von Verdichterarbeit in einem Restgasexpander vom zweiten Druck auf Umgebungsdruck entspannt wird.

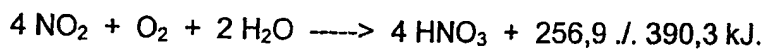
- 15 **[0002]** Zur Herstellung der Salpetersäure wird zunächst Ammoniak NH_3 mit Luft reaktiv umgesetzt und Stickstoffoxid NO erzeugt:



- 20 **[0003]** Das dabei anfallende Stickstoffoxid NO wird dann zu Stickstoffdioxid NO_2 aufoxidiert:



- 25 **[0004]** Abschließend wird das so gewonnene Stickstoffdioxid NO_2 in Wasser absorbiert und es entsteht die Salpetersäure:



- 30 **[0005]** Damit möglichst viel vom gewonnenen Stickstoffdioxid NO_2 vom Wasser absorbiert wird, geschieht die Absorption bei erhöhtem Druck. Absorbiert wird vorzugsweise bei Drucken zwischen 4 bis 14 bar.

[0006] Der für die Umsetzung des als Rohstoff eingesetzten Ammoniaks benötigte Sauerstoff wird als Luftsauerstoff zugeführt. Dazu wird die Prozessluft verdichtet und auf einen Druck gebracht, der sowohl der Oxidationsreaktion wie auch der Absorptionsreaktion angepasst ist.

[0007] Die Energie zur Kompression der Luft wird einestails mittels Entspannung des aus der Absorption austretenden Restgases auf Umgebungsdruck und anderenteils durch die Verwertung der bei den Umsetzungen freigesetzten Wärmen gewonnen.

[0008] Die in verschiedenen Ausführungen errichteten Salpetersäureanlagen sind an die speziellen Anforderungen ihres jeweiligen Standortes angepasst.

[0009] Einsträngige Salpetersäureanlagen werden üblicherweise mit Nenn-Kapazitäten zwischen 100 bis 1 000 Tonnen Tagesproduktion Salpetersäure errichtet. Bei Verdoppelung des Reaktionsteils können somit einsträngig bis zu 2 000 Tonnen Tagesproduktion erreicht werden.

[0010] Ist die geforderte Tagesproduktion gering oder besitzt ein Standort vergleichsweise niedrigere Energiepreise, so wird die Salpetersäure-Anlage vorzugsweise nach dem Mono-Hochdruck-Verfahren ausgeführt. Bei diesem Verfahren erfolgt die Verbrennung des Ammoniaks und die Absorption der Stickstoffoxide bei etwa gleichem Druck von ca. 10 bar.

[0011] Sind große Nenn-Kapazitäten und/oder höhere Säurekonzentrationen gefordert, bietet eine nach dem Zweidruck-Verfahren ausgeführte Salpetersäureanlage die wirtschaftlichere Lösung.

[0012] Beim Zweidruck-Verfahren geschieht die Verbrennung des eingesetzten Ammoniaks bei einem ersten, und bei, - verglichen mit dem Absorptionsdruck -, niedrigerem Druck. Die bei der Verbrennung gebildeten nitrosen Gase, - auch Nitrosegas genannt -, werden nach der Kühlung mittels

Nitrosegasverdichtung auf den zweiten Druck, den Absorptionsdruck, gebracht.

[0013] Die früher üblichen Anlagen mit Verbrennung bei Normaldruck und Mitteldruckabsorption sind heute durch die wirtschaftlicheren Eindruck- und Zweidruckverfahren abgelöst worden. Die produzierte Salpetersäure wird auch als unterazeotrope Salpetersäure bezeichnet, da sich beim eventuell nachgeschalteten Destillieren einer solchen Säure wegen der Bildung eines Azeotropes nur eine maximale Salpetersäurekonzentration von 68 % erreichen lässt. Zur Überwindung dieser Grenze sind in der Literatur eine große Anzahl von Verfahren vorgestellt worden.

[0014] Oft jedoch werden von den Verbrauchern der Salpetersäure Säurekonzentrationen von nur knapp oberhalb dieser 68 % gewünscht, etwa bei der Verwendung der Salpetersäure für die Produktion von Adipinsäure, von Caprolactam, von Toluoldiisocyanat oder anderen Stoffen, bei denen eine Nitrierung durch Salpetersäure erfolgt. Es ist von daher ein seit langem bestehendes Bedürfnis der Industrie, ein wirtschaftliches Verfahren zur Erzeugung von Salpetersäure im Bereich von 68 bis 76 % zur Verfügung zu haben.

[0015] Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, die bestehenden und bekannten Eindruck- und Zweidruckverfahren zur Herstellung von unterazeotroper Salpetersäure mit einfachen und wirtschaftlichen Mitteln dahingehend zu ertüchtigen, dass Salpetersäure bis zu einer Konzentration von 76 % damit hergestellt werden kann.

[0016] Die Erfindung löst die Aufgabe dadurch, dass Prozessluft, welche dem Verfahren von außen zugeführt wird, in ihrem Wasserdampfgehalt reduziert wird, indem sie getrocknet wird. Der Erfindung liegt der Gedanke zugrunde, den Wassereintrag in das System zu minimieren. Am Wassereintrag ist der Eintrag als Feuchte über die Luft, welche als Verbrennungsluft und als Strippluft in den HNO_3 -Entgaser eingetragen wird,

erheblich beteiligt. Die Trocknung bewirkt, dass weniger Feuchte in den Gesamtprozess eingetragen wird.

5 [0017] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die Prozessluft, die der Verbrennung zugeführt wird, getrocknet.

10 [0018] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die auch als Sekundärluft bezeichnete Strippluft, die zur Strippung der erzeugten Salpetersäure von gelöstem NO_2 und NO verwendet wird, getrocknet.

15 [0019] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird die auch als Sekundärluft bezeichnete Strippluft, die zur Strippung der erzeugten Salpetersäure von gelöstem NO_2 und NO verwendet wird, nochmals nachgetrocknet, indem sie mit Salpetersäure hoher Konzentration gewaschen wird.

20 [0020] Alle vorgenannten Ausgestaltungen verwenden dieselbe Erfindungsidee, der Fachmann muss bei der Auslegung der Anlage oder einer eventuellen Nachrüstung anhand wirtschaftlicher Gesichtspunkte im Einzelfall entscheiden, wie weit die Trocknung der Luft zu gehen hat, um die gewünschte Wirkung zu erzielen und welcher der Luftströme dafür zu trocknen ist. Zu berücksichtigende technische Kriterien hierzu sind die zu erwartende Wasserdampfbeladung der Luft am Einsatzort des Verfahrens, der Wirkungsgrad der geplanten oder bereits in Betrieb befindlichen
25 verfahrensgemäßen Verbrennungsvorrichtung von NH_3 mit Luft zu NO_x und der gewünschte Konzentrationsgrad der zu erzeugenden Salpetersäure. Üblicherweise werden ca. 80 % der eingesetzten Prozessluft für die Verbrennung und ca. 20 % für die Strippung genutzt, was eine wirtschaftlich optimierte Aufteilung der Trocknung verschiedener Teilströme der Prozessluft
30 ermöglicht.

[0021] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, Kühlwasser mit einer Temperatur von 1 °C bis 20 °C für die Trocknung vorzusehen.

[0022] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, Kühlflüssigkeit von -25  C bis 5  C für die Trocknung vorzusehen.

5 [0023] Die Anordnung der Trocknungsvorrichtung zur Trocknung der Prozessluftstr me erfolgt zweckmäßigerweise hinter dem Luftverdichter, was jedoch zur Erfüllung der erfindungsgemäßen Aufgabe nicht unbedingt erforderlich ist.

10 [0024] Die Erfindung wird im Folgenden an zwei Beispielen mit je einer Figur näher erläutert:

[0025] Figur 1 zeigt ein Eindruckverfahren mit einem NH₃-Verdampfer 1, einem NH₃-Gasvorwärmer 2, einem NH₃-Gasfilter 3, einem NH₃-Luftmischer 4,
15 einem Luftfilter 5, einem Luftverdichter 6, einem erfindungsgemäßen Lufttrockner 20, einem NH₃-Brenner 7 mit La Mont-Abhitzekessel, einem Restgas-Erhitzer 8, einem Gaskühler 9, einem Absorptionsturm 13, einem HNO₃-Entgaser 14, einem Luftnachttrockner 22, einem Restgas-Vorwärmer 19, einem NO_x-Reaktor 21, einer Restgas-Entspannungsturbine 15, einer
20 Dampftrommel 16, einer Kondensations-Dampfturbine 17 und einem Kondensator 18.

[0026] Flüssiges Ammoniak wird mit einem Druck von ca. 16 bar abs. und einer Temperatur von ca. 25  C angeliefert und dem NH₃-Verdampfer 1
25 zugeführt. Dieser steht annähernd unter einem Verdampfungsdruck von 14 bar abs., was einer Verdampfungs-temperatur von 36  C entspricht. In dem mit Niederdruckdampf beaufschlagten NH₃-Verdampfer 1 wird bei veränderlichen Temperaturen das flüssige Ammoniak nahezu vollständig verdampft. Dabei steigt die Verdampfungs-temperatur abhängig von der Wasseranreicherung im
30 Verdampfer an. Der Druck im Verdampfersystem kann durch Verändern der Stände und der Niederdruckdampfmenge bzw. dem -druck eingestellt werden.

[0027] Das verdampfte Ammoniak wird nach Passieren eines Tropfenabscheiders im dampfbeheizten NH_3 -Gasvorwärmer 2 auf 140°C erwärmt und im NH_3 -Gasfilter 3 werden evtl. noch mitgerissene feste Bestandteile abgetrennt.

5

[0028] Der Verdichter des Turbosatzes - bestehend aus Luftverdichter 6, Restgas-Entspannungsturbine 15 und Kondensations-Dampfturbine 17 - saugt die für den Prozess benötigte atmosphärische, feuchte, d. h. mit Wasserdampf beladene Prozessluft 23 durch den Luftfilter 5 an und verdichtet sie auf 12 bar abs. mit einer Temperatur von ca. 250°C .

10

[0029] Dieser Luftstrom wird erfindungsgemäß getrocknet, wobei in diesem Beispiel vorgesehen ist, möglichst soviel Feuchte zu entziehen, dass eine Salpetersäurekonzentration von 76 % erreicht wird. Der im Beispiel verwendete Lufttrockner 20 besitzt einen integrierten Luft/Luft-Wärmetauscher, der die in den Lufttrockner 20 einströmende Luft auf ca. 20 bis 40°C abkühlt. Danach wird die vorgekühlte Luft mittels Kaltwasser in einem im Lufttrockner 20 integrierten, indirekt wirkenden Kühler auf etwa 1°C abgekühlt, wobei die von der Luft mitgeführte Feuchte infolge Taupunktunterschreitung der Luft an den Kühlerflächen ausfällt und so von der Luft abgetrennt wird. Hierdurch besitzt die den Kühler verlassende Luft eine verglichen mit ihrem Eintrittszustand verringerte Wasserbeladung, die Luft ist nun getrocknet.

15

[0030] Die getrocknete Luft wird nun an die wärmeaufnehmende Seite des im Lufttrockner 20 integrierten Luft/Luft-Wärmetauschers geleitet, auf welcher Seite die getrocknete Luft wieder auf 220°C aufgeheizt wird.

20

[0031] Nachdem die getrocknete und aufgeheizte Luft aus dem Lufttrockner 20 herausgeführt ist, wird sie in zwei Prozessluft-Ströme (Primär- und Sekundärluft) 24 und 25 aufgeteilt.

25

[0032] Die Prozessluft 24 (Primärluft) und das Ammoniakgas werden dem NH_3 -Luftmischer 4 zugeführt. Der Ammoniak-Gehalt im Mischgas wird von

- einer Verhältnisregelung bei etwa 10,1 Vol.-% konstant gehalten. In dem nachfolgenden NH_3 -Brenner 7 oxidiert das Ammoniak an einem Pt-Rh-Katalysator bei einer Temperatur von 900 °C zu Stickoxid. Die heißen Verbrennungsgase werden durch den baulich mit dem NH_3 -Brenner 7 verbundenen La Mont-Abhitzekessel und den Restgas-Erhitze 8 geleitet, in denen die Reaktionswärmen, die bei der Oxidation zu NO und NO_2 entstehen, nahezu vollständig zur Dampferzeugung und als Antriebsenergie (Restgas-Entspannungsturbine 15) ausgenutzt werden.
- 10 **[0033]** Im Gaskühler 9 erfolgt die Kühlung mit Kreislaufkühlwasser auf ca. 50 °C, wobei der größte Teil des Reaktionswassers aus der Verbrennung kondensiert und sich Salpetersäure mit einer Konzentration von ca. 44 bis 50 Gewichts-% bildet.
- 15 **[0034]** Diese Säure wird von einer (nicht in Figur 1 gezeigten) Säurekondensatpumpe in den Absorptionsturm 13 auf einen Siebboden entsprechender Säurekonzentration gefördert.
- 20 **[0035]** Die Prozessluft 25 (Sekundärluft) wird im Restgasvorwärmer auf ca. 60 °C bis 80 °C abgekühlt, wobei sie ihre Wärme an das Restgas, welches den Absorptionsturm 13 verlässt, abgibt. Die Prozessluft 25 wird im HNO_3 -Entgaser 14, auch als Bleichkolonne bezeichnet, zum Ausblasen der Rohsäure verwendet, bevor sie mit Nitrosegas beladen dem Hauptgasstrom vor der Absorption zugemischt wird. Bevor sie diese Funktion im HNO_3 -
- 25 Entgaser 14 wahrnimmt, wird sie im erfindungsgemäßen Luftnachrockner 22, der in diesem Beispiel als HNO_3 -Wäscher ausgeführt ist, mit Produkt-Salpetersäure gewaschen und somit nachgetrocknet.
- 30 **[0036]** Mit einer Temperatur von ca. 56 °C gelangt das verbleibende NO-Gas in den Absorptionsturm 13. Dieser ist mit Siebböden ausgerüstet. Die Bildung von Salpetersäure findet im Gegenstrom von NO-Gas und Prozesswasser, welches auf den obersten Boden gegeben wird, statt. Entsprechend dem Gleichgewicht zwischen NO_2 und HNO_3 fällt die

Säurekonzentration infolge abnehmender NO_2 -Konzentration in Richtung zum oberen Turmende ab. Die entstehende Reaktionswärme und ein Teil der fühlbaren Wärme wird über Kühlschlangen, die sich auf den Siebböden befinden, ans Kreislaufkühlwasser abgegeben. Je nach Konzentration wird die
5 Säure vom 1., 2. bzw. 3. Siebboden (von unten gezählt) des Absorptionsturmes 13 abgezogen.

[0037] Die abgezogenen Rohsäure wird in den mit Pall-Ringen
ausgerüsteten HNO_3 -Entgaser 14 gefördert und mit der Prozessluft 25
10 (Sekundärluft) im Gegenstrom von den physikalisch gelösten Stickoxiden befreit.

[0038] Ein Teil der den HNO_3 -Entgaser 14 verlassenden Salpetersäure ist
fertige Salpetersäure, ein anderer Teil wird zum Waschen der Sekundärluft im
15 Luftnachtrockner 22 benutzt. Die dadurch verdünnte Salpetersäure wird
entweder dem Kondensat des Gaskühlers 9 zugemischt oder direkt auf einen
Siebboden des Absorptionsturms 13 gleicher Konzentration aufgegeben.

[0039] Am Kopf des Absorptionsturms 13 wird das Restgas aus der
20 Absorption abgegeben. Nach der Absorption wird das Restgas stufenweise
von 25 °C aufgeheizt und zwar im Restgas-Vorwärmer 19 gegen Sekundärluft
und im Restgas-Erhitzer 8 gegen NO -Gas auf ca. 350 °C. Nach der
katalytischen Entstickung im NO_x -Reaktor 21 wird es in der Restgas-
Entspannungsturbine 15 entspannt.

25
[0040] Figur 2 zeigt ein Zweidruckverfahren mit einem NH_3 -Verdampfer 1,
einem NH_3 -Gasvorwärmer 2, einem NH_3 -Gasfilter 3, einem NH_3 -Luftmischer 4,
einem Luftfilter 5, einem Luftverdichter 6, einem erfindungsgemäßen
Luftrockner 20, einem NH_3 -Brenner 7 mit La Mont-Abhitzeessel, einem
30 Restgas-Erhitzer 8, einem Gaskühler 9, einem NO -Verdichter 10, einem
Restgas-Erhitzer 11, einem Gaskühler 12, einem Absorptionsturm 13, einem
 HNO_3 -Entgaser 14, einen Luftnachtrockner 22, einem Restgas-Vorwärmer 19,

einer Restgas-Entspannungsturbine 15, einer Dampftrammel 16, einer Kondensations-Dampfturbine 17 und einem Kondensator 18.

5 [0041] Flüssiges Ammoniak wird mit einem Druck von ca. 11 bar abs. und einer Temperatur von ca. 25 °C angeliefert und dem NH₃-Verdampfer 1 zugeführt. Dieser steht annähernd unter einem Verdampfungsdruck von 7,0 bar abs., was einer Verdampfungstemperatur von 14 °C entspricht. In dem mit erwärmtem Rücklauf-Kühlwasser beaufschlagten NH₃-Verdampfer 1 wird bei veränderlichen Temperaturen das flüssige Ammoniak nahezu vollständig
10 verdampft. Dabei steigt die Verdampfungstemperatur abhängig von der Wasseranreicherung im Verdampfer an. Der Druck im Verdampfersystem kann durch Verändern der Stände und der Kühlwassermengen eingestellt werden.

[0042] Das verdampfte Ammoniak wird nach Passieren eines
15 Tropfenabscheiders im dampfbeheizten NH₃-Gasvorwärmer 2 auf 80 °C erwärmt und im NH₃-Gasfilter 3 werden evtl. noch mitgerissene feste Bestandteile abgetrennt.

[0043] Der Verdichter des Turbosatzes - bestehend aus Luftverdichter 6,
20 NO-Verdichter 10, Restgas-Entspannungsturbine 15 und Kondensations-Dampfturbine 17 - saugt die für den Prozess benötigte atmosphärische, feuchte, d. h. mit Wasserdampf beladene Prozessluft 23 durch den Luftfilter 5 an und verdichtet sie auf 5,6 bar abs. mit einer Temperatur von ca. 254 °C.

25 [0044] Dieser Luftstrom wird erfindungsgemäß getrocknet, wobei in diesem Beispiel vorgesehen ist, möglichst soviel Feuchte zu entziehen, dass eine Salpetersäurekonzentration von 76 % erreicht wird. Der im Beispiel verwendete Lufttrockner 20 besitzt einen integrierten Luft/Luft-Wärmetauscher, der die in den Lufttrockner 20 einströmende Luft auf ca. 20 bis 40 °C abkühlt.
30 Danach wird die vorgekühlte Luft mittels Kaltwasser in einem im Lufttrockner 20 integrierten, indirekt wirkenden Kühler auf etwa 1 °C abgekühlt, wobei die von der Luft mitgeführte Feuchte infolge Taupunktunterschreitung der Luft an den Kühlerflächen ausfällt und so von der Luft abgetrennt wird.

Hierdurch besitzt die den Kühler verlassende Luft eine verglichen mit ihrem Eintrittszustand verringerte Wasserbeladung, die Luft ist nun getrocknet.

5 [0045] Die getrocknete Luft wird nun die wärmeaufnehmende Seite des im Lufttrockner 20 integrierten Luft/Luft-Wärmetauschers geleitet, auf welcher Seite die getrocknete Luft wieder auf 220 °C aufgeheizt wird.

10 [0046] Nachdem die getrocknete und aufgeheizte Luft aus dem Lufttrockner 20 herausgeführt ist, wird sie in zwei Prozessluft-Ströme (Primär- und Sekundärluft) 24 und 25 aufgeteilt.

15 [0047] Die Prozessluft 24 (Primärluft) und das Ammoniakgas werden dem NH₃-Luftmischer 4 zugeführt. Der Ammoniak-Gehalt im Mischgas wird von einer Verhältnisregelung bei etwa 10,2 Vol.-% konstant gehalten. In dem nachfolgenden NH₃-Brenner 7 oxidiert das Ammoniak an einem Pt-Rh-Katalysator bei einer Temperatur von 890 °C zu Stickoxid. Das heiße Verbrennungsgas wird durch den baulich mit dem NH₃-Brenner 7 verbundenen La Mont-Abhitzekessel und den Restgaserhitzer 8 geleitet, in denen die Reaktionswärmen, die bei der Oxidation zu NO und NO₂ entstehen, nahezu
20 vollständig zur Dampferzeugung und als Antriebsenergie (Restgas-Entspannungsturbine 15) ausgenutzt werden.

25 [0048] Im Gaskühler 9 erfolgt die Kühlung mit Kreislaufkühlwasser auf ca. 50 °C, wobei der größte Teil des Reaktionswassers aus der Verbrennung kondensiert und sich Salpetersäure mit einer Konzentration von ca. 44 bis 50 Gewichts-% bildet. Diese Säure wird von einer (nicht in Figur 2 gezeigten) Säurekondensatpumpe in den Absorptionsturm 13 auf einen Siebboden entsprechender Säurekonzentration gefördert.

30 [0049] Danach wird das abgekühlte Verbrennungsgas vom NO-Verdichter 10 weiter auf 11 bar verdichtet, wobei es sich erhitzt. Das erhitzte Gas wird im Restgas-Erhitzer 11 und im Gaskühler 12 auf 55 °C abgekühlt, wobei sich weitere Salpetersäure bildet, welche ebenfalls in den

Absorptionsturm 13 auf einen Siebboden entsprechender Säurekonzentration gefördert wird.

5 [0050] Die Prozessluft 25 (Sekundärluft) wird im Restgas-Vorwärmer 19 auf ca. 60 °C bis 80 °C abgekühlt, wobei sie ihre Wärme an das Restgas, welches den Absorptionsturm 13 verlässt, abgibt. Die Prozessluft 25 wird im HNO₃-Entgaser 14, auch als Bleichkolonne bezeichnet, zum Ausblasen der Rohsäure verwendet, bevor sie mit Nitrosegas beladen dem Hauptgasstrom vor der Absorption zugemischt wird. Bevor sie diese Funktion im HNO₃-
10 Entgaser 14 wahrnimmt, wird sie in dem erfindungsgemäßen Luftnachtrockner 22, - der in diesem Beispiel als HNO₃-Wäscher ausgeführt ist -, mit Produkt-Salpetersäure gewaschen und somit nachgetrocknet.

[0051] Mit einer Temperatur von ca. 56 °C gelangt das verbleibende NO-
15 Gas in den Absorptionsturm 13. Dieser ist mit Siebböden ausgerüstet. Die Bildung von Salpetersäure findet im Gegenstrom von NO-Gas und Prozesswasser, welches auf den obersten Boden gegeben wird, statt. Entsprechend dem Gleichgewicht zwischen NO₂ und HNO₃ fällt die Säurekonzentration infolge abnehmender NO₂-Konzentration in Richtung zum
20 oberen Turmende ab. Die entstehende Reaktionswärme und ein Teil der fühlbaren Wärme wird über Kühlschlangen, die sich auf den Siebböden befinden, ans Kreislaufkühlwasser abgegeben. Je nach Konzentration wird die Säure vom 1., 2. bzw. 3. Siebboden (von unten gezählt) des Absorptionsturmes 13 abgezogen.

25

[0052] Die abgezogenen Rohsäure wird in den mit Pall-Ringen
ausgerüsteten HNO₃-Entgaser 14 gefördert und mit der Prozessluft 25 (Sekundärluft) im Gegenstrom von den physikalisch gelösten Stickoxiden befreit.

30

[0053] Ein Teil der den HNO₃-Entgaser 14 verlassenden Salpetersäure ist fertige Salpetersäure, ein anderer Teil wird zum Waschen der Sekundärluft im Luftnachtrockner 22 benutzt. Die dadurch verdünnte Salpetersäure wird

entweder dem Kondensat des Gaskühlers 9 zugemischt oder direkt auf einen Siebboden des Absorptionsturms 13 aufgegeben, auf welchem Siebboden die gleiche Konzentration herrscht.

- 5 [0054] Nach der Absorption wird das Restgas stufenweise von 25 °C aufgeheizt und zwar im Restgas-Vorwärmer 19 gegen Sekundärluft, und in den Restgaserhitzern 8 und 11 gegen NO-Gas auf ca. 350 °C. Danach wird es in der Restgasturbine 15 entspannt.

- 10 [0055] Bezugszeichenliste:

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 NH ₃ -Verdampfer | 16 Dampftrommel |
| 2 NH ₃ -Gasvorwärmer | 17 Kondensations-Dampfturbine |
| 3 NH ₃ -Gasfilter | 18 Kondensator |
| 4 NH ₃ -Luftmischer | 19 Restgas-Vorwärmer |
| 5 Luftfilter | 20 Lufttrockner |
| 6 Luftverdichter | 21 NO _x -Reaktor |
| 7 NH ₃ -Brenner | 22 Luftnachtrockner |
| 8 Restgas-Erhitzer | 23 Prozessluft |
| 9 Gaskühler | 24 Prozessluft (Primärluft) |
| 10 NO-Verdichter | 25 Prozessluft (Sekundärluft) |
| 11 Restgas-Erhitzer | |
| 12 Gaskühler | |
| 13 Absorptionsturm | |
| 14 HNO ₃ -Entgaser | |
| 15 Restgas-Entspannungsturbine | |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure im Konzentrationsbereich von
5 67 bis 76 Gewichts-% nach dem Eindruck-Verfahren oder dem Zweidruck-
Verfahren, in der die Verbrennung des eingesetzten Ammoniaks mittels
verdichteter Prozessluft geschieht und das durch die Verbrennung
gebildete Nitrosegas mindestens teilweise von Wasser absorbiert wird,
wodurch die Salpetersäure entsteht,
10 dadurch gekennzeichnet ,
dass Prozessluft (23), welche dem Verfahren von außen zugeführt wird, in
ihrem Wasserdampfgehalt reduziert wird, indem sie getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet ,
dass die zur Verbrennung des eingesetzten Ammoniaks zugeführte
Prozessluft (24) getrocknet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
20 dadurch gekennzeichnet ,
dass die zur Strippung der erzeugten Salpetersäure von gelöstem NO_2 und
 NO verwendete Prozessluft (25) getrocknet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
25 dadurch gekennzeichnet ,
dass die zur Strippung der erzeugten Salpetersäure von gelöstem NO_2 und
 NO verwendete Prozessluft (25) durch Waschen mit Salpetersäure
nachgetrocknet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das bei der Trocknung abgeschiedene Wasser als Prozesswasser im
Verfahren eingesetzt wird.
- 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Trocknung der Prozessluft (23, 24, 25) im Wärmetausch mit
Kaltwasser, welches eine Temperatur von 1 °C bis 20 °C aufweist,
durchgeführt wird.
- 10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Trocknung der Prozessluft (23, 24, 25) im Wärmetausch mit einer
Kühlflüssigkeit, welche eine Temperatur von -25 °C bis 5 °C aufweist,
durchgeführt wird.
- 15

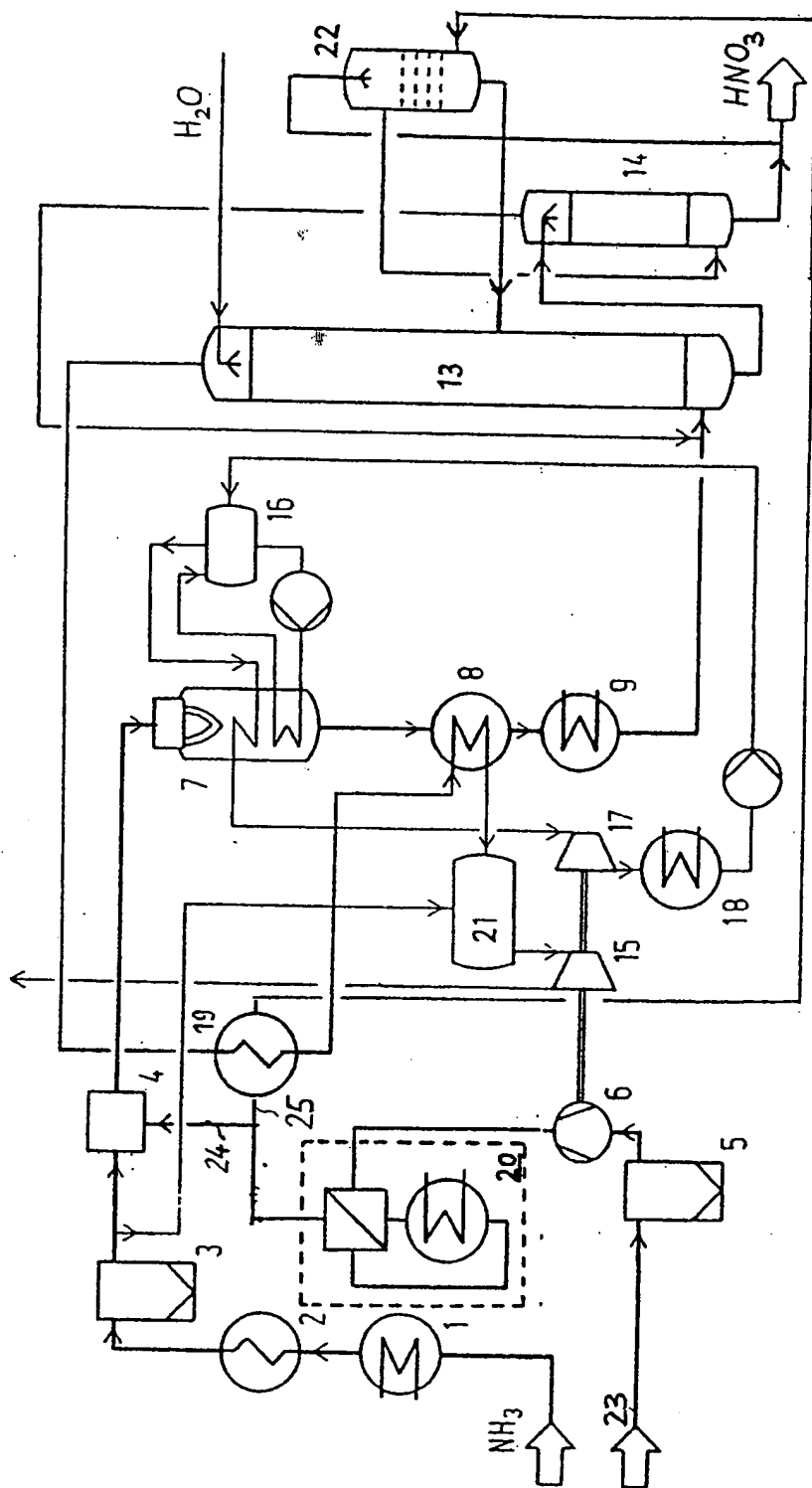
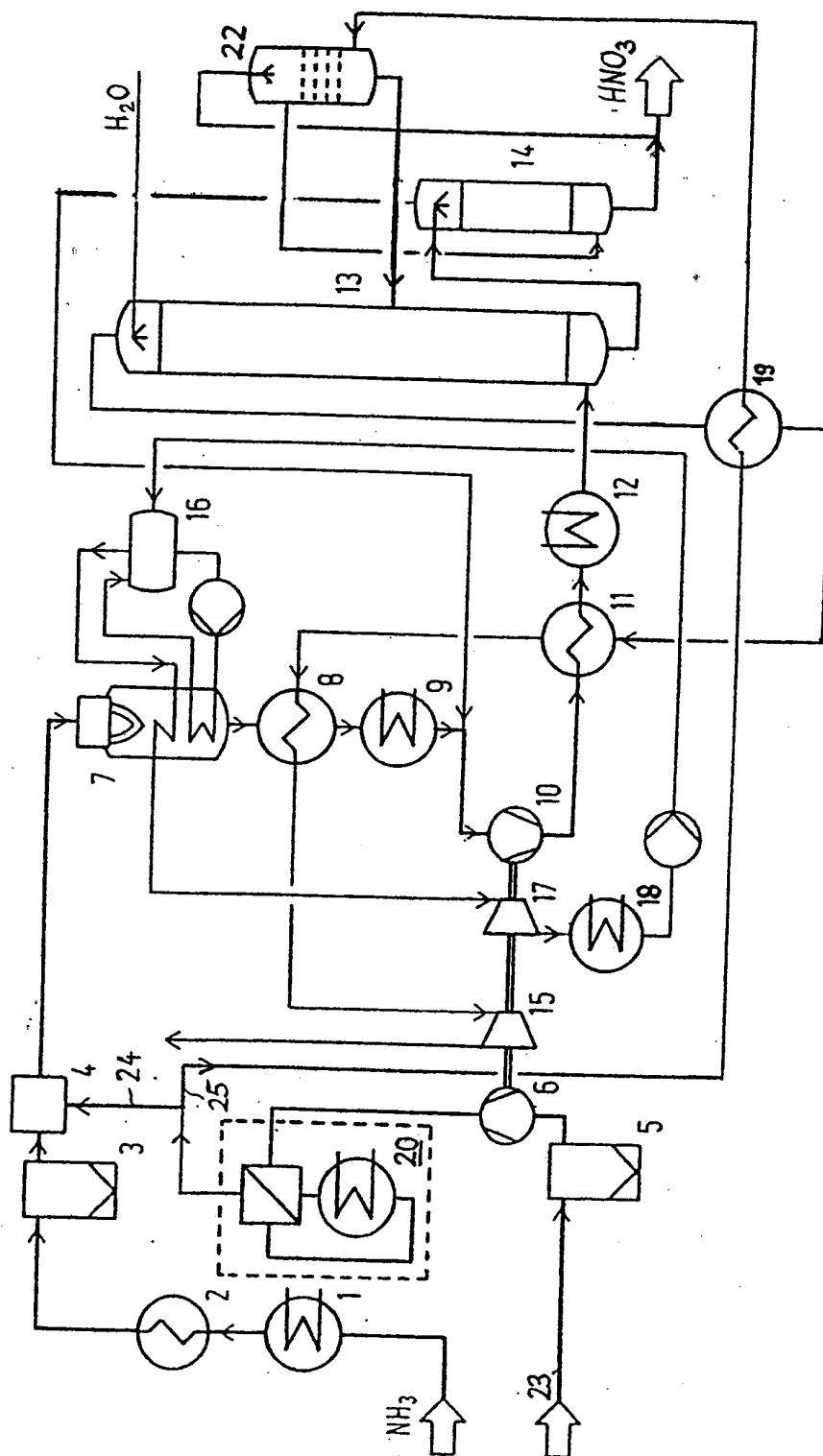


Fig. 1

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ernational Application No

PCT/EP 01/02365

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B21/26 C01B21/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 945 400 A (KRUPP UHDE GMBH) 29 September 1999 (1999-09-29) page 5, line 25 - line 32; claims 1,6; figure 1 -----	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2001

Date of mailing of the international search report

31/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02365

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family
member(s)

Publication
date

EP 945400

A

29-09-1999

JP

11314907 A

16-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02365

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B21/26 C01B21/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 945 400 A (KRUPP UHDE GMBH) 29. September 1999 (1999-09-29) Seite 5, Zeile 25 - Zeile 32; Ansprüche 1,6; Abbildung 1	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hauk, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02365

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der
Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

EP 945400

A

29-09-1999

JP

11314907 A

16-11-1999